

⑩ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑪ DE 37 13 624 A 1

⑳ Aktenzeichen: P 37 13 624.0  
㉑ Anmeldetag: 23. 4. 87  
㉒ Offenlegungstag: 5. 11. 87

⑤ Int. Cl. 4:  
**C09D 11/16**  
C 09 B 67/36  
// C09D 11/02,  
C09B 67/44,29/00,  
45/14,C09D 11/18

**Behördeneigentum**

DE 37 13 624 A 1

③① Unionspriorität: ③② ③③ ③④  
24.04.86 JP P 95321/86

⑦① Anmelder:  
Fuji Photo Film Co., Ltd., Minami-ashigara,  
Kanagawa, JP

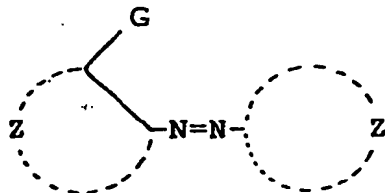
⑦④ Vertreter:  
Grünecker, A., Dipl.-Ing.; Kinkeldey, H., Dipl.-Ing.  
Dr.-Ing.; Stockmair, W., Dipl.-Ing. Dr.-Ing. Ae.E. Cal  
Tech; Schumann, K., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Jakob,  
P., Dipl.-Ing.; Bezold, G., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.;  
Meister, W., Dipl.-Ing.; Hilgers, H., Dipl.-Ing.;  
Meyer-Plath, H., Dipl.-Ing. Dr.-Ing.; Kinkeldey, U.,  
Dipl.-Biol. Dr.rer.nat.; Bott-Bodenhausen, M.,  
Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Ehnold, A., Dipl.-Ing.;  
Schoppe, F., Dipl.-Ing.Univ.; Schuster, T.,  
Dipl.-Phys., Pat.-Anw., 8000 München

⑦② Erfinder:  
Tanaka, Mitsugu; Sakai, Takeo, Minami-ashigara,  
Kanagawa, JP

⑥⑥ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht zu ziehende Druckschriften:  
JP 56-1 55 263

⑤④ Aufzeichnungsflüssigkeit

Eine Aufzeichnungsflüssigkeit gekennzeichnet durch einen Gehalt von mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I

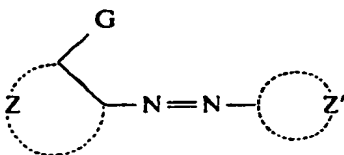


in der Z eine Atomgruppe bedeutet, die mindestens einen substituierten oder unsubstituierten 5gliedrigen bis 7gliedrigen aromatischen oder heterozyklischen Ring bildet; Z' bedeutet mindestens einen substituierten oder unsubstituierten 5- bis 7gliedrigen aromatischen oder heterozyklischen Ring, der in seinem Ring enthält (i) ein Stickstoffatom, das als Koordinationsatom wirkt, oder (ii) ein Kohlenstoffatom, an das ein Stickstoffatom, das als Koordinationsatom wirkt, in einer Position benachbart zu der Position, an die die Azo-Gruppe gebunden ist, direkt gebunden ist; und G bedeutet eine Metallchelat bildende Gruppe. Die Aufzeichnungsflüssigkeit weist sowohl verbesserte Licht- und Wasserbeständigkeit als auch befriedigende Farbtönung und Absorption auf.

DE 37 13 624 A 1

## Patentansprüche

1. Aufzeichnungsflüssigkeit, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einer Verbindung der allgemeinen Formel I



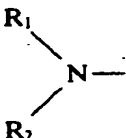
(I)

in der Z eine Atomgruppe bedeutet, die mindestens einen substituierten oder unsubstituierten 5-gliedrigen bis 7-gliedrigen aromatischen oder heterozyklischen Ring bildet; Z' bedeutet mindestens einen substituierten oder unsubstituierten 5- bis 7-gliedrigen aromatischen oder heterozyklischen Ring, der in seinem Ring enthält (i) ein Stickstoffatom, das als Koordinationsatom wirkt, oder (ii) ein Kohlenstoffatom, an das ein Stickstoffatom, das als Koordinationsatom wirkt, in einer Position benachbart zu der Position, an die die Azogruppe gebunden ist, direkt gebunden ist; und G bedeutet eine Metallchelate bildende Gruppe.

2. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der aromatische oder heterozyklische Ring gebildet durch Z oder Z' einen oder mehrere der folgenden Substituenten hat: eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Aralkylgruppe, eine Arylgruppe, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Estergruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Acylgruppe, eine Acylaminogruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Sulfonamidgruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylaminogruppe, und eine Hydroxylgruppe.

3. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß jeder der Ringe gebildet durch Z oder Z' ein Benzolring, ein Naphthalinring, eine Pyridinring, ein Chinolinring, ein Pyrazolring, ein Thio-phenring, ein Indolring, und ein Pyrazoltriazolring sein kann.

4. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß der aromatische oder heterozyklische, durch Z oder Z' gebildete Ring mit einer oder mehreren substituierten oder unsubstituierten Alkylgruppen mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, einer substituierten oder unsubstituierten Alkoxygruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, einem Halogenatom, einer Cyanogruppe, einer Nitrogruppe, einer substituierten oder unsubstituierten Alkylsulfamoylgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, einer substituierten oder unsubstituierten Phenylsulfamoylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, einer Estergruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, einer Carbamoylgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, einer Acylgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, einer Acylaminogruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, einer Sufonylgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, einer Sufonamidgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, einer Alkylamino- oder Arylaminogruppe der allgemeinen Formel



in der jeder der Reste R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe bedeuten, oder R<sub>1</sub> und R<sub>2</sub> zusammen einen 5- bis 6-gliedrigen Ring bilden, und einer Hydroxylgruppe, gegebenenfalls substituiert ist.

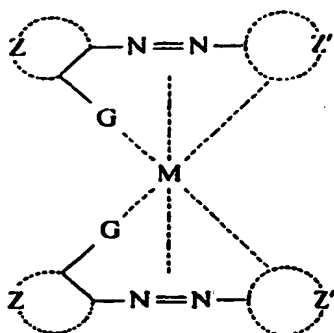
5. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß G ein Hydroxylion, ein Carbonylation, ein Sulfonamidion, ein Sulfamoylion, eine Aminogruppe, und eine Alkylthiogruppe ist.

6. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß G ein Hydroxylion ist.

7. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung mindestens eine öllöslich machende Gruppe an den Farbstoffteil gebunden hat.

8. Eine Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, daß die öllöslich machende Gruppe ausgewählt wird aus substituierten oder unsubstituierten Alkylgruppen mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen und substituierten oder unsubstituierten Arylgruppen mit 10 bis 35 Kohlenstoffatomen.

9. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine Verbindung der allgemeinen Formel II:



(II)

in der Z, Z' und G wie in Anspruch 1 definiert sind und M ein divalentes Metallion mit der Koordinationszahl 6 bedeutet.

10. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß M Nickel (II), Zink (II) oder Kobalt (II) bedeutet.

11. Aufzeichnungsflüssigkeit nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß M Nickel (II) bedeutet.

### Beschreibung

Die Erfindung betrifft eine nicht-wäßrige (oder ölige) Aufzeichnungsflüssigkeit, die als Hauptkomponente ein organisches Lösungsmittel enthält. Insbesondere betrifft diese Erfindung eine Aufzeichnungsflüssigkeit mit ausgezeichneter Lichtbeständigkeit.

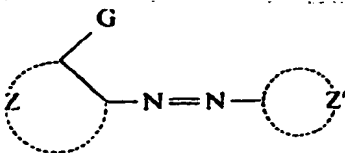
Für Kugelschreiber, Filzstifte, Füllfederhalter und Tintenstrahlschreiber bzw. -drucker sind verschiedene Typen von Aufzeichnungsflüssigkeiten vorgeschlagen worden. Diese Aufzeichnungsflüssigkeiten enthalten normalerweise Farbstoffe oder Pigmente, die in Wasser oder organischen Lösungsmitteln gelöst oder dispergiert sind.

Wäßrige Aufzeichnungsflüssigkeiten, die wasserlösliche Farbstoffe in Wasser oder in einer Mischung aus Wasser und einem kleinen Anteil organischen Lösungsmittels enthalten, weisen wegen der geringen Penetration auf Papier mit einem hohen Leimanteil ein schlechtes Schriftbild auf. Die Bilder, die mit wäßrigen Aufzeichnungsflüssigkeiten aufgezeichnet werden, sind wegen der geringen Wasserbeständigkeit schwierig handzuhaben und verlieren manchmal an Schärfe durch Auslöschen bzw. Auslaufen. Insbesondere wird die Tonschärfe von Farbbildern leicht durch Auslöschen bzw. Auslaufen oder Mischen von Aufzeichnungsflüssigkeiten mit verschiedenen Farben geschwächt. Bei dem Versuch, diese Nachteile, die mit wäßrigen Aufzeichnungsflüssigkeiten verbunden sind, zu überwinden, wurden ebenso nicht-wäßrige Aufzeichnungsflüssigkeiten, in denen ein öllöslicher Farbstoff in einem vorwiegend aus einem organischen Lösungsmittel bestehendem Medium gelöst ist, vorgeschlagen. Jedoch erfüllt keiner der öllöslichen Farbstoffe, die zur Verwendung in nichtwäßrigen Aufzeichnungsflüssigkeiten bisher verwendet worden sind, alle oder viele der erforderlichen Ansprüche an die Leistungseigenschaften, so wie Farbton, Absorption, Lichtbeständigkeit und Löslichkeit.

Eine Aufgabe dieser Erfindung ist es, die Nachteile der oben beschriebenen konventionellen Aufzeichnungsflüssigkeiten zu beseitigen, und insbesondere eine Aufzeichnungsflüssigkeit mit verbesserter Lichtbeständigkeit bei gleichzeitigem Erhalt von befriedigender Farblösung und Absorption zur Verfügung zu stellen.

Eine weitere Aufgabe dieser Erfindung ist es, eine Aufzeichnungsflüssigkeit mit ausgezeichneter Wasserbeständigkeit zur Verfügung zu stellen.

Es wurde nun gefunden, daß die oben genannten Aufgaben durch eine Aufzeichnungsflüssigkeit gelöst werden können, die eine Verbindung der allgemeinen Formel I oder ein Metallchelate dieser Verbindung enthält:



(I)

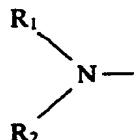
in der Z eine Atomgruppe bedeutet, die mindestens einen substituierten oder unsubstituierten 5-gliedrigen bis 7-gliedrigen aromatischen oder heterozyklischen Ring bildet; Z' bedeutet mindestens einen substituierten oder unsubstituierten 5-gliedrigen aromatischen oder heterozyklischen Ring, der in seinem Ring enthält (i) ein Stickstoffatom, das als Koordinationsatom wirkt, oder (ii) ein Kohlenstoffatom, an das ein Stickstoffatom, das als Koordinationsatom wirkt, direkt gebunden ist, in der Position benachbart zu der Position, an die die Azogruppe gebunden ist; G bedeutet eine Metallchelate bildende Gruppe.

Die Verbindungen, die durch die Formel I wiedergegeben werden, sind in organischen Lösungsmitteln löslich und sind für die Verwendung in nicht-wäßrigen Aufzeichnungsflüssigkeiten geeignet. Da sie in Aufzeichnungsflüssigkeiten in hohen Konzentrationen eingearbeitet werden können, sind sie besonders geeignet für den Gebrauch in Tintenstrahlaufzeichnungsapparaturen, in denen die Aufzeichnung durch feine Tintentröpfchen ausgeführt wird.

In Formel I können eines oder mehrere Wasserstoffatome an dem Ring, der durch Z oder Z' gebildet wird, durch Substituenten substituiert sein. Substituenten können Alkylgruppen, Alkoxygruppen, Aryloxygruppen,

Aralkylgruppen, Arylgruppen, Halogenatome, Cyanogruppen, Nitrogruppen, Estergruppen, Carbamoylgruppen, Acylgruppen, Acylaminogruppen, Sulfonylgruppen, Sulfamoylgruppen, Sulfonamidgruppen, Aminogruppen, Alkylaminogruppen, Arylaminogruppen und Hydroxylgruppen sein.

Der durch Z oder Z' gebildete Ring enthält bevorzugt einen Benzolring, einen Naphthalinring, eine Pyridinring, einen Chinolinring, einen Pyrazolring, einen Thiophenring, einen Indolring, oder einen Pyrazoltriazolring. Die Substituenten dieser Ringe umfassen bevorzugt eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Alkoxygruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylsulfamoylgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, eine substituierte oder unsubstituierte Phenylsulfamoylgruppe mit 6 bis 30 Kohlenstoffatomen, eine Estergruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, eine Carbamoylgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, eine Acylgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, eine Acylaminogruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, eine Sulfonylgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, eine Sulfonamidgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen, eine Alkylamino- oder Arylaminogruppe der allgemeinen Formel



in der jeder der Reste  $R_1$  und  $R_2$  ein Wasserstoffatom, eine substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppe mit 1 bis 25 Kohlenstoffatomen oder eine substituierte oder unsubstituierte Phenylgruppe bedeuten können, oder aber  $R_1$  und  $R_2$  zusammen einen 5- bis 6-gliedrigen Ring bilden, und eine Hydroxylgruppe.

Die Metallchelate bildende Gruppe G umfaßt bevorzugt ein Hydroxylion, ein Carboxylation, ein Sulfonamidion, ein Sulfamoylion, eine Aminogruppe, oder eine Alkylthiogruppe, wobei ein Hydroxylion besonders bevorzugt ist.

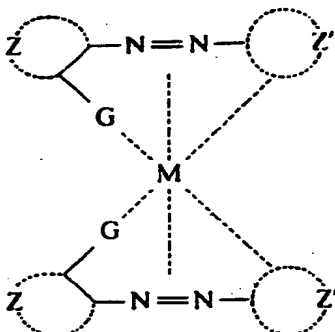
Die erfindungsgemäßen Verbindungen der allgemeinen Formel I enthalten bevorzugt mindestens eine öllöslich machende Gruppe, die an den Farbstoffteil gebunden ist, um Farbstoff leicht in nicht-wäßrigen Lösungsmitteln lösen zu können.

Die öllöslich machenden Gruppen umfassen substituierte oder unsubstituierte Alkylgruppen mit 5 bis 30 Kohlenstoffatomen und substituierte oder unsubstituierte Arylgruppen mit 10 bis 35 Kohlenstoffatomen. Der Substituent für diese Alkyl- oder Arylgruppen umfaßt eine Alkylgruppe, eine Alkoxygruppe, eine Aryloxygruppe, eine Aralkylgruppe, eine Arylgruppe, ein Halogenatom, eine Cyanogruppe, eine Nitrogruppe, eine Estergruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Acylgruppe, eine Acylaminogruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Sulfonamidgruppe, eine Aminogruppe, eine Alkylaminogruppe, eine Arylaminogruppe und eine Hydroxylgruppe.

Diese öllöslich machenden Gruppen können an den Farbstoffteil entweder direkt oder über eine Ethergruppe, eine Estergruppe, eine Carbamoylgruppe, eine Acylgruppe, eine Acylaminogruppe, eine Sulfonylgruppe, eine Sulfamoylgruppe, eine Sulfonamidgruppe, eine Aminogruppe, oder eine Alkylaminogruppe gebunden sein.

Bevorzugt enthalten die öllöslich machenden Gruppen, die in den erfindungsgemäßen Verbindungen verwendet werden, keine Gruppen, die Redox- oder Hydrolyseaktionen unterliegen können.

Unter den Verbindungen gemäß Formel I sind die Chelat-Verbindungen der allgemeinen Formel II bevorzugt:

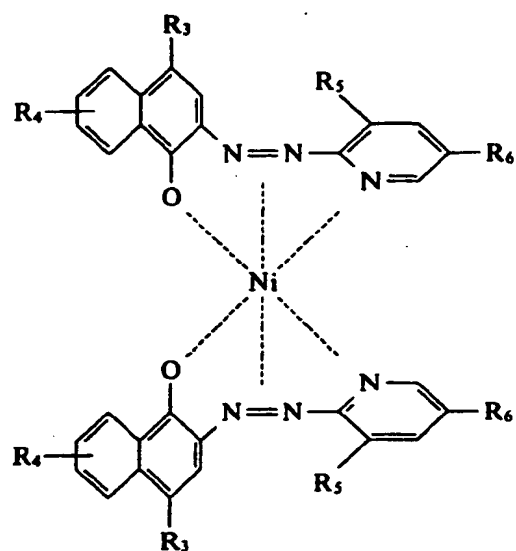


(II)

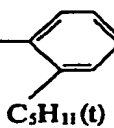





in der Z, Z' und G die vorstehend angegebene Bedeutung haben und M ein divalentes Metallion mit der Koordinationszahl 6 bedeutet.

In der Formel II bedeutet M bevorzugt Nickel (II), Zink (II), und Kobalt (II), wobei Nickel (II) besonders bevorzugt ist.

Spezielle Beispiele der erfindungsgemäßen Verbindungen sind nachstehend zusammengestellt.

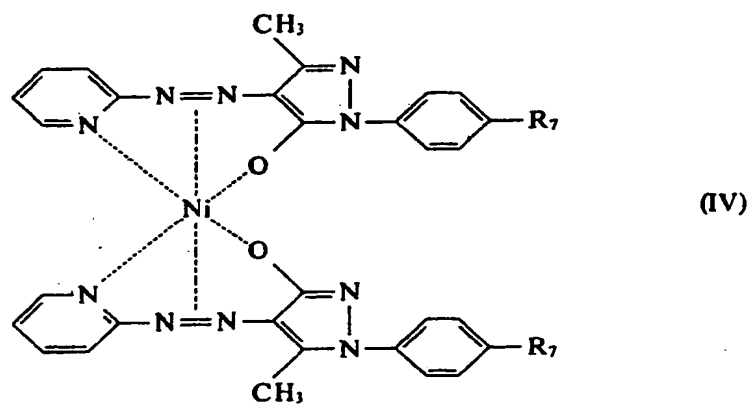
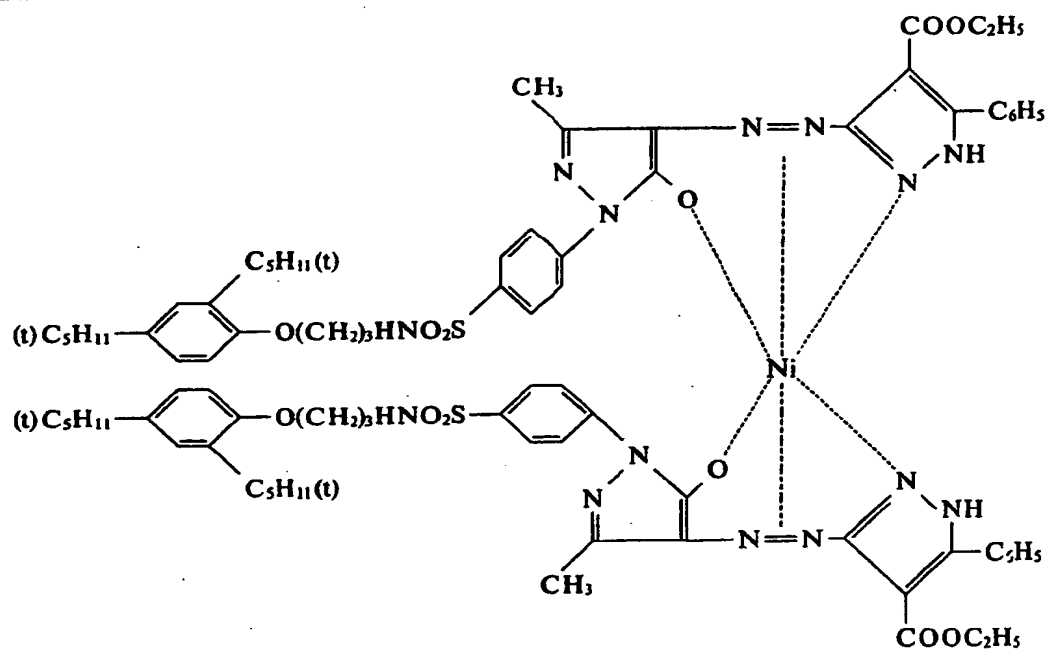


(III)

Verbin- dung Nr.	R <sub>3</sub>	R <sub>4</sub>	R <sub>5</sub>	R <sub>6</sub>
1	—SO <sub>2</sub> NH(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> O—  —C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (t) C <sub>5</sub> H <sub>11</sub> (t)	H	H	H
2	—SO <sub>2</sub> N(C <sub>8</sub> H <sub>17</sub> ) <sub>2</sub>	H	H	H
3	—O—CH(  CONHC <sub>16</sub> H <sub>33</sub> )	H	—OCH <sub>3</sub>	—SO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub>
4	—O—CH(  CONH—  —COOC <sub>12</sub> H <sub>25</sub> )	H	H	NO <sub>2</sub>
5	—O—CH(  CON(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> )	5-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H
6	—O—CH(  CON(C <sub>6</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub> )	8-NHSO <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	H	H

Verbin-  
dung  
Nr.R<sub>3</sub>R<sub>4</sub>R<sub>5</sub>R<sub>6</sub>

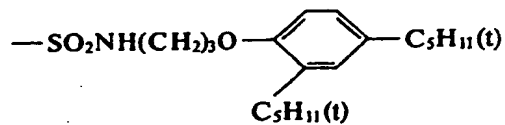
7



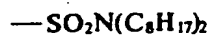
Verbindung Nr.

R<sub>7</sub>

8



9

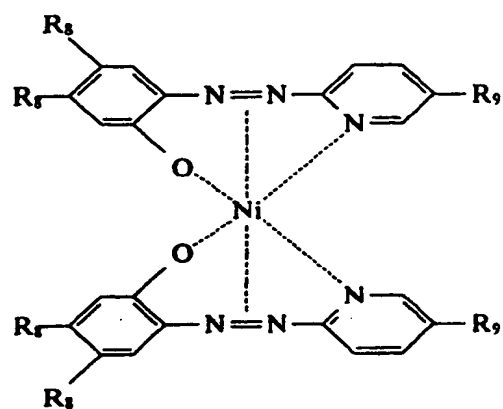


10



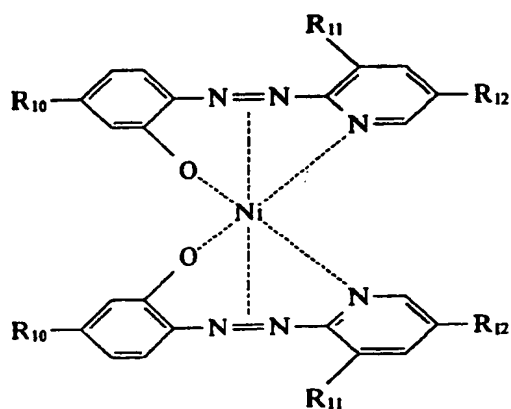
11





(V)

Verbindung Nr.	R <sub>8</sub>	R <sub>9</sub>
12		$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$
13	$-\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	H
14	$-\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	$-\text{NO}_2$
15		$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{C}_5\text{H}_{11}(\text{t}))_2$



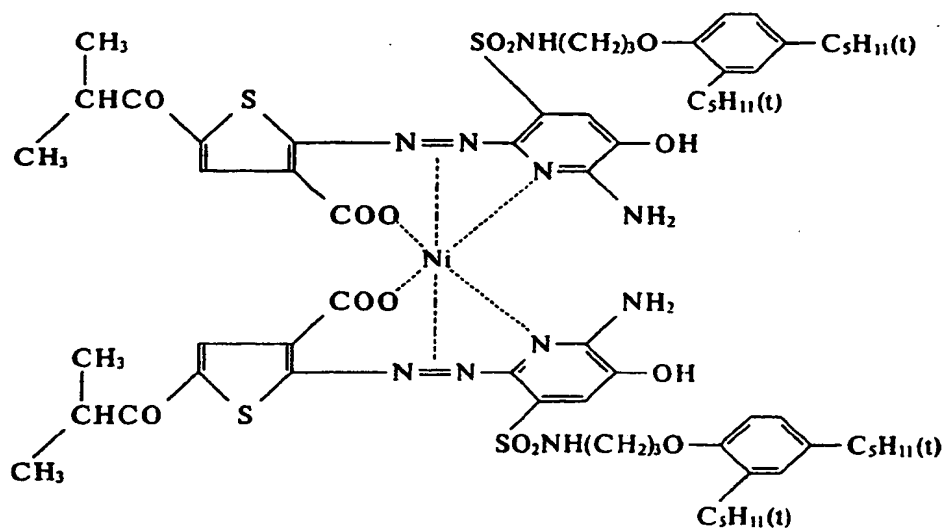
(VI)

Verbin- dung Nr.	R <sub>10</sub>	R <sub>11</sub>	R <sub>12</sub>
16	$-\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	H	H
17	$-\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$	H	Cl
18		CH <sub>3</sub>	$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}-$
19		Cl	$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_4\text{H}_9)_2$
20			$-\text{SO}_2\text{NH}(\text{CH}_2)_3\text{O}-$
21			$-\text{SO}_2\text{N}(\text{C}_8\text{H}_{17})_2$

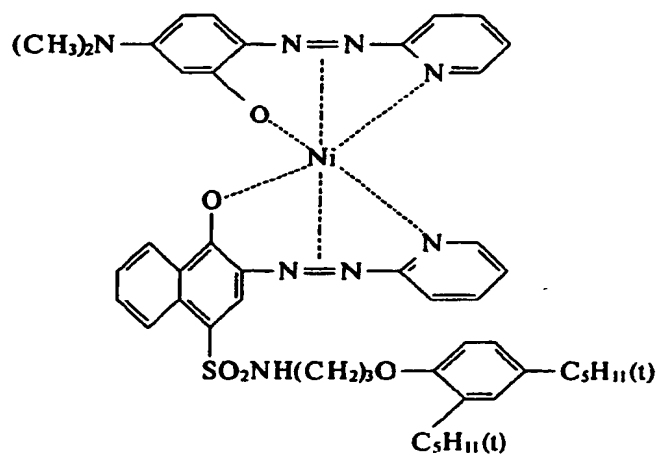


Verbin-  
dung  
Nr.R<sub>10</sub>R<sub>11</sub>R<sub>12</sub>

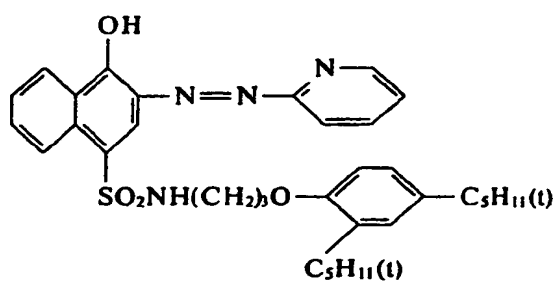
22

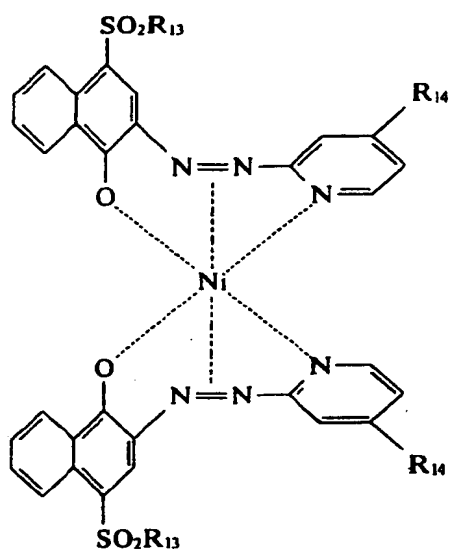


23



24





(VII)

Verbindung Nr.	R <sub>13</sub>	R <sub>14</sub>
25		H
26		CH <sub>3</sub>
27		CH <sub>3</sub>
28		CH <sub>3</sub>
29		CH <sub>3</sub>

Im folgenden werden Synthesebeispiele für die erfindungsgemäßen Verbindungen gegeben.

## Synthesebeispiel 1

## Synthese der Verbindung Nr. 24

## 1) Synthese von 4-Chlorsulfonyl-2-(2-pyridylazo)-1-naphthol

Eine Mischung bestehend aus 10 g 4-Hydroxy-3-(2-pyridylazo)-1-naphthalinsulfonsäure, hergestellt nach dem Verfahren der JP-OS 35 533/78, 100 ml Sulforan und 15 ml Phosphoroxychlorid wurde unter Rühren 3 Stunden auf eine innere Temperatur von 55 bis 65°C erhitzt. Die Reaktionsmischung wurde auf Raumtemperatur abgekühlt und in 1 l Eiswasser gegossen. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, mit Wasser gewaschen und luftgetrocknet, um 10,1 g der gewünschten Verbindung zu erhalten.

## 2) Synthese der Verbindung Nr. 24

7 g des oben hergestellten Zwischenproduktes wurden bei Raumtemperatur langsam einer Mischung von 20 g 3-(2,5-Di-t-amyphenoxy)propylamin und 70 ml N,N-Dimethylacetamid unter Rühren zugegeben. Nach 1 Stunde Rühren wurde die Reaktionsmischung in eine Mischung von 3 ml konzentrierter Chlorwasserstoffsäure und 150 ml Methanol gegossen. Dieser Mischung wurden langsam 15 ml Wasser zugefügt; die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt, mit einer Mischung aus 10 Volumen Methanol und 1 Volumen Wasser gewaschen, und anschließend luftgetrocknet, um 10,1 g der Verbindung Nr. 24, d. i. 4-[3-(2,4-Di-t-amyphenoxyl-propyl-sulfamoyl)-2-(2-pyridylazo)-1-naphthol zu erhalten.

## Synthesebeispiel 2

## Synthese der Verbindung Nr. 1

Eine Lösung enthaltend 6 g der Verbindung Nr. 24, hergestellt wie in Synthesebeispiel 1, und Dimethylformamid wurde bei Raumtemperatur unter Rühren in eine Lösung enthaltend Nickelchloridhexahydrat und 120 ml N,N-dimethylformamid gegossen. Nach 1 Stunde Rühren wurde die Reaktionsmischung in eine Mischung aus 200 ml Eisessig und 2 l Wasser gegossen. Die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und mit Wasser gewaschen. Die Kristalle wurden durch Silicagel-Säulenchromatographie unter Verwendung eines Elutionsmittels, bestehend aus Chloroform und Essigsäuremethylester im Volumenverhältnis 10 : 1, gereinigt, um 5,3 g der Verbindung Nr. 1 zu erhalten.

## Synthesebeispiel 3

## Synthese der Verbindung Nr. 8

## 1) Synthese von 1-[4-[3-(2,4-Di-t-amyphenoxy)propylsulfamoyl]phenyl]-3-methyl-4-(2-pyridylazo)-2-pyrazolin-5-on

Zu einer Mischung von 8,7 g 3-(2,5-Di-t-amyphenoxy)-propylamin und 50 ml N,N-Dimethylacetamid wurden unter Rühren bei Raumtemperatur langsam 3,8 g 1-(4-Chlorsulfonylphenyl)-3-methyl-4-(2-pyridylazo)-2-pyrazolin-5-on, hergestellt gemäß den Angaben der JP-OS 35 533/78, zugefügt. Nach einer weiteren Stunde Rührens wurde die Reaktionsmischung in 300 ml Wasser gegossen und mit 200 ml Essigsäureethylester extrahiert. Der Extrakt wurde destilliert, um Essigsäureethylester zu entfernen, und der Rückstand wurde durch Silicagel-Säulenchromatographie unter Verwendung einer Mischung aus Chloroform und Essigsäureethylester im Volumenverhältnis 10 : 1 als Elutionsmittel gereinigt, um 4,5 g der gewünschten Verbindung zu erhalten.

## 2) Synthese der Verbindung Nr. 8

2 g der nach 1) erhaltenen Zwischenverbindung wurden mit 30 ml N,N-Dimethylformamid in eine Mischung von 1,7 g Nickelacetattetrahydrat und 40 ml N,N-Dimethylformamid gegossen und anschließend 1 Stunde lang gerührt. Die Reaktionsmischung wurde in 500 ml Wasser gegossen; die ausgefallenen Kristalle wurden durch Filtration gesammelt und mit Wasser gewaschen. Die rohen Kristalle wurden durch Silicagel-Säulenchromatographie unter Verwendung eines Gemisches aus Chloroform und Essigsäureethylester im Volumenverhältnis von 5 : 1 gereinigt, um 1,5 g der Verbindung Nr. 8 zu erhalten.

Wenn die erfindungsgemäße metallfreie Verbindung der Formel I entsprechend der vorliegenden Erfindung verwendet wird, ist es notwendig, eine Metallverbindung einzubauen, z. B. ein Metallion oder ein Metallchelat, das zur Reaktion mit der metallfreien Verbindung der Formel I fähig ist, um somit eine Metallchelatverbindung der Formel II in oder auf einem Träger aus einem Aufzeichnungsmaterial entweder vor oder nach der Aufzeichnung zu bilden. Die Metallverbindung schließt anorganische Salze (z. B. Chloride, Sulfate usw.) von Metallen ein und Metallverbindungen, die einen Liganden haben, der an ein Sauerstoffatom, ein Stickstoffatom oder ein Schwefelatom koordiniert ist (z. B. Iminodiessigsäure, Salicylsäure, Acetylaceton, Ethylendiamin, usw.). Diese Liganden können an eine Polymerkette gebunden sein, wie in JP-OS 48 210/80. Die Inkorporation einer solchen Metallverbindung kann ausgeführt werden, indem das Trägermaterial in eine Flüssigkeit eingetaucht wird, die die Metallverbindung enthält, oder indem die Oberfläche des Trägermaterials mit der überziehenden Zusammensetzung besprüht oder überzogen wird. Falls gewünscht, kann die überziehende Zusammensetzung ein oder

mehrere bekannte Pigmente und ein oder mehrere bekannte Klebstoffe enthalten. Die Pigmente, die benutzt werden können, umfassen Ton, Talk, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, Calciumsilikat, Zinkoxid, Kaolin, Aluminiumsilikat, Magnesiumsilikat, Sauren Ton, Magnesiumoxid, Magnesiumcarbonat, Aluminiumoxid, Kieselerde und organische Pigmente. Klebstoffe, die benutzt werden, umfassen Kasein, Stärke, Gelatine, Polyvinylalkohole, Carboxymethylzellulose, Hydroxyethylzellulose, Styrolbutadienlatex, Methylmethacrylat, Butadienlatex, Vinylacetatlatices oder Polyacryllatices.

Der Träger des Aufzeichnungsmaterials kann sein Papier, Stoff, Plastikfilm, eine Metallplatte, eine Holzplatte oder eine Glasplatte. Papierträger enthalten hauptsächlich Holzpulpe und können außerdem, falls gewünscht, synthetische Fasern, synthetische Pulpe und anorganische Fasern enthalten.

Das flüssige Medium für die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten ist in geeigneter Weise ausgewählt aus konventionell angewandten organischen Lösungsmitteln.

Spezielle Beispiele für verwendbare organische Lösungsmittel sind Alkohole, z. B. Ethanol, Pentanol, Heptanol, Octanol, Cyclohexanol, Benzylalkohol, Phenylethylalkohol, Phenylpropylalkohol, Furfurylalkohol, Anisalkohol; außerdem Glycolderivate, z. B. Ethylenglycolmonoethylether, Ethylenglycolmonophenylether, Diethylenglycolmonoethylether, Diethylenglycolmonobutylether, Propylenglycolmonoethylether, Propylenglycolmonophenylether, Dipropylenglycolmonomethylether, Dipropylenglycolmonoethylether, Ethylenglycoldiacetat, Ethylenglycolmonomethyletheracetat, Diethylenglycolmonoethyletheracetat, Ethylenglycoldiacetat, Propylenglycoldiacetat; Ketone, z. B. Benzylmethylketon, Benzylacetone, Diacetonealkohol, Cyclohexanon; Ether, z. B. Butylphenylether, Benzylethylether, Hexylether; Ester, z. B. Ethylacetat, Amylacetat, Benzylacetat, Phenylethylacetat, Benzylpropionat, Ethylbenzoat, Butylbenzoat, Ethyllaurat, Butyllaurat, Isopropylmyristat, Isopropylpalmitat, Triethylphosphat, Tributylphosphat, Diethylphthalat, Dibutylphthalat, Diethylmalonat, Dipropylmalonat, Diethylmaleat, Diethylsuccinat, Dibutylsuccinat, Diethyladipat, Dipropyladipat, Dibutyladipat, Diethylmaleat, Diethylfumarat, Dioctylfumarat; Kohlenwasserstofflösungsmittel, Petroether, Petrolbenzin, Tetralin, Decalin, t-Amylbenzol, Dimethylnaphthalin; und polare Lösungsmittel, z. B. Acetonitril, Formamid, N,N-Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Sulfuran, Propylencarbonat, N-Methyl-2-pyrrolidon, N-Vinyl-2-pyrrolidon. Diese Lösungsmittel können entweder einzeln oder in Kombination von zwei oder mehreren verwendet werden. Bevorzugt sind solche, die zwei Estergruppen enthalten, und besonders bevorzugt sind diejenigen, die einen Siedepunkt von 140°C oder höher haben.

In den Fällen, in denen die Aufzeichnungsflüssigkeit an Tintenstrahlaufzeichnungsvorrichtungen unter Verwendung der statischen Elektrizität verwendet wird, enthält die Aufzeichnungsflüssigkeit bevorzugt Alkohole, Glycolderivate, Ketone, oder polare Lösungsmittel mit einem relativ geringen elektrischen Widerstand in einer Menge von 2 bis 50 Gew.-% der Aufzeichnungsflüssigkeit.

Wenn gewünscht, kann die erfindungsgemäße Aufzeichnungsflüssigkeit verschiedene Additive enthalten, so wie viskositätssteuernde Agentien, oberflächenspannungssteuernde Agentien, den spezifischen Widerstand steuernde Agentien, filmbildende Agentien, UV-absorbierende Substanzen, Antioxidantien und Entfärbungsinhibitoren.

Für die Herstellung von Aufzeichnungsflüssigkeiten für die verschiedenen Aufzeichnungssysteme wird die Verbindung der Formel I in geeigneter Weise mit dem oben beschriebenen Medium und verschiedenen Additiven gemischt, um die oben beschriebenen physikalischen Eigenschaften zu erhalten.

Die Aufzeichnungsflüssigkeiten, die in Tintenstrahlaufzeichnungsvorrichtungen verwendet werden, die mit statischer Elektrizität arbeiten, haben bevorzugt einen spezifischen Widerstand von  $10^5$  bis  $10^{11} \Omega \cdot \text{cm}$ , und besonders bevorzugt von  $10^6$  bis  $10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ , und enthalten die Verbindung der Formel I bevorzugt in einer Konzentration von 1 bis 20 Gew.-% und besonders bevorzugt von 3 bis 10 Gew.-%.

Die erfindungsgemäßen Aufzeichnungsflüssigkeiten sind nicht nur für Tintenstrahlschreiber bzw. -drucker verwendbar, sondern ebenso für andere Schreibinstrumente, wie z. B. Kugelschreiber.

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Teile und Prozente beziehen sich auf das Gewicht, falls nicht anders angegeben.

#### Beispiel 1

Verbindung Nr. 1	4 Teile
Diethylphthalat	32 Teile
Diethyladipat	48 Teile
Dipropylenglycolmonoethylether	16 Teile

Die oben angegebenen Komponenten werden zu einer homogenen Lösung gemischt und durch einen Filter mit einer Porengröße von 1  $\mu\text{m}$  filtriert, um so eine Tinte herzustellen, die bei 25°C einen spezifischen Widerstand von  $3,3 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  und eine Viskosität von 4,9 mPa · s aufweist.

Mit der so erhaltenen Tinte wurde eine Tintenstrahlaufzeichnungsvorrichtung vom elektrostatischen Beschleunigungstyp beschickt, und die Aufzeichnung wurde auf einem Tintenstrahlaufzeichnungspapier mit einem Überzug hauptsächlich aus feinen Siliziumoxid- und Polyvinylalkoholpartikeln (75 : 25, bezogen auf das Gewicht) bestehend, vorgenommen. Dadurch wurde ein klares und sehr dichtes purpurrotes Bild erreicht. Nachdem das Tintenbild 3 Monate lang Raumlicht ausgesetzt worden war, betrug die Abnahme der Dichte nicht mehr als 1%. Wenn das Papier mit dem Tintenbild für 10 min in Wasser getaucht worden war, wurde keine Löschung oder Verlaufen des Bildes beobachtet.

## Beispiel 2

Die Tinten (2-1) und (2-2) wurden in derselben Art und Weise wie in Beispiel 1 beschrieben hergestellt, mit der Ausnahme, daß die folgenden Zusammensetzungen benutzt worden sind.

## Zusammensetzung der Tinte (2-1):

Verbindung Nr. 8	5 Teile
Diethyldiethylmalonat	55 Teile
Isopropylmyristat	25 Teile
Benzylalkohol	15 Teile

## Zusammensetzung der Tinte (2-2):

Verbindung Nr. 15	4 Teile
Dioctylmaleat	90 Teile
N-Methyl-2-pyrrolidon	6 Teile

Jede dieser Tinten wurden in eine Tintenstrahlschreibervorrichtung vom elektrostatischen Beschleunigungstyp gefüllt, und die Aufzeichnung wurde auf einem Tintenstrahlaufzeichnungspapier mit einem Überzug hauptsächlich bestehend aus feinen Siliziumoxid- und Polyvinylalkoholpartikeln (75 : 25, bezogen auf das Gewicht) vorgenommen. Beide Tinten (2-1) und (2-2) wiesen befriedigende Strahleigenschaften auf und führten zu einem klaren gelben bzw. schwarzen Bild. Wenn diese Bilder 3 Monate lang Raumlicht ausgesetzt wurden, betrug die Abnahme der Dichte nicht mehr als 1%. Weiterhin wurde, wenn die Papiere mit den Tintenbildern für 10 min in Wasser getaucht wurden, in keinem der Fälle Löschung oder eine Abnahme der Dichte nach dem Trocknen beobachtet.

## Beispiel 3

Zu 130 g einer wäßrigen Dispersion enthaltend 25% Aluminiumsilicat wurden 10 g Styrol-Butadienlatex (Festanteil: 48%) und 10 g Wasser zugefügt, und die Mischung wurde heftig gerührt, um eine Lösung zu erreichen. Mit der erhaltenen Lösung wurde ein handelsübliches überzogenes Papier mit einem Basisgewicht von 64 g/m<sup>2</sup> mittels eines Drahtstabes überzogen, um eine Festkörperschichtdicke von 10 g/m<sup>2</sup> zu erreichen, um so das überzogene Papier (1) herzustellen.

Mit einer Lösung enthaltend 0,25 g K[Ni(H<sub>2</sub>NCH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>] wurde ein handelsübliches überzogenes Papier in der gleichen Weise wie oben überzogen, um so das überzogene Papier (2) zu erhalten.

Eine Tinte mit der folgenden Zusammensetzung wurde in der gleichen Weise wie in Beispiel 1 hergestellt und auf jedes der überzogenen Papiere (1) und (2) mit Hilfe einer Tintenstrahlaufzeichnungsvorrichtung vom elektrostatischen Beschleunigungstyp aufgetragen. Die Ergebnisse der Auswertung des resultierenden Bildes sind in Tabelle 1 gezeigt.

## Tintenzusammensetzung:

Verbindung Nr. 24	4 Teile
Diethylphthalat	32 Teile
Diethyladipat	48 Teile
Dipropylenglycolmonoethylether	16 Teile

Tabelle 1

	Überzogenes Papier (1)	Überzogenes Papier (2)
Farbe des Bildes	leicht gelbliches purpurrotes Bild	klares purpurrotes Bild
maximale Dichte*	0,87	1,21
Dichteabnahme**	14 %	nicht mehr als 1 %

Anmerkung: \* Die Bestimmung erfolgte mit einem Macheth-Densitometer Modell RD 519.

\*\* In der gleichen Weise wie im Beispiel 1 bestimmt.

## Beispiel 4

Verbindung Nr. 1	10 Teile
Verbindung Nr. 8	10 Teile
Phenylglycol	39 Teile
Benzylalkohol	15 Teile
N-Methyl-2-pyrrolidon	10 Teile

37 13 624

Polyoxyethylenoleylether  
(5 Mol Ethylenoxid wurden  
zugefügt)

10 Teile

Alcox R-150 (Polyoxyethylenresin,  
produziert von  
Meisei Chemical Works, Ltd.)

6 Teile

Die oben genannten Komponenten wurde gemischt, um so eine rote Tinte für einen Kugelschreiber herzustellen. Wenn ein Papier, das mit dieser Tinte gefärbt worden war, für 3 Monate Raumlicht ausgesetzt worden war, nahm die Dichte nicht mehr als 1% ab.